SITZUNG VOM 16. DECEMBER 1858.

Eingesendete Abhandlungen.

Über das Vorkommen des Quercitrin als Blüthenfarbestoff.

Von dem w. M. **Dr. Friedrich Rochleder.**

Ein Stoff gewinnt um so mehr an Interesse, je weiter verbreitet er in der Natur vorkommt. Das Quercitrin, welches Chevreul in der Rinde und dem Splinte von *Quercus tinctoria* entdeckte, dessen Reindarstellung Bolley lehrte und dessen Natur von Rigaud erkannt wurde, ist nicht nur in der genannten nordamerikanischen Eiche, sondern auch in einigen andern Pflanzen enthalten. Ich und Professor Hlasiwetz fanden in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa* und Stein in den sogenannten chinesischen Gelbbeeren, die nach von Martius die unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica* sind, das von Weiss und gleichzeitig von Kümmel in den Blättern von *Ruta graveolens* entdeckte, von Bornträger genauer untersuchte Rutin oder die Rutinsäure. Später hat Hlasiwetz die Identität des Rutin mit dem Quercitrin nachgewiesen.

Wir haben demnach in *Quercus tinctoria* (Rinde und Splint), in Ruta *graveolens* (Blätter), *Capparis spinosa* (Blüthenknospen) und *Sophora japonica* (unentwickelte Blüthenknospen) das Quercitrin als gemeinschaftlichen Bestandtheil.

Diesen vier Pflanzen kann ich eine fünfte hinzufügen, die Rosskastanie *(Aesculus Hippocastanum)*.

Die völlig entwickelten Blätter dieses Baumes enthalten eine, wenn auch nicht bedeutende Menge von Quercitrin. In der Rinde des Stammes und der Zweige, in den Tegminibus der Knospen, in

den noch in der Knospe eingeschlossenen, unentwickelten Blättern konnte ich kein Quercitrin nachweisen. Die im Herbst gelb gewordenen und abgefallenen Blätter liess ich durch Herrn Norbert Duras auf Quercitrin untersuchen. Er fand darin nur Spuren dieses Körpers, nicht ganz einen halben Gramm auf mehrere grosse Körbe des Materiales.

In den reifen Samen gibt Fremy Saponin, einen krystallisirten Bitterstoff und einen gelben Farbstoff als Bestandtheile an. Der gelbe Farbstoff, der schwierig von der überwiegenden Menge anderer Bestandtheile zu trennen ist, ist Quercitrin. Ich habe daraus reines Quercetin dargestellt.

Werden die Cotyledonen der reifen Samen in dünne Scheiben zerschnitten, mit Weingeist von 35 Grad B. übergossen und in einem verschlossenen Gefässe 8 bis 10 Tage stehen gelassen, so erhält man eine goldgelbe Tinctur, die ihre Farbe dem Quercitrin verdankt, dem einzigen gefärbten Bestandtheile der Cotyledonen. die nach dem Ausziehen blendend weiss erscheinen. In den Samenlappen ist ausser dem Quercitrin kein einziger der besonderen Bestandtheile der Rinde, Blätter u. s. w. der Pflanze enthalten, sie müssen also alle beim Keimungsprocesse erst aus den Bestandtheilen des Samens herausgebildet werden.

Bekanntlich sind die Blüthen der Rosskastanie, wenn sie sich entfalten, farblos mit einem gelben Mackel. Die gelbe Farbe geht nach 24 Stunden in eine rothe über. Alle abgefallenen Blüthen haben rothe Mackel. Da stets von zwei unmittelbar neben einander am Thyrsus stehenden Blüthen die eine um einen Tag später sich entfaltet als die andere, so sehen wir immer eine Blüthe mit gelbem Mackel neben einer mit rothem stehen. 174 Pfund abgefallene Blüthen wurden mit Weingeist von 35 Grad B. ausgekocht, das Decoct durch Leinwand filtrirt, dann durch Papier und zum Erkalten hingestellt. Es schieden sich Krystalle eines Wachses aus, die auf einem Filter gesammelt wurden. Das Filtrat wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen, um den grössten Theil des Weingeistes wieder zu gewinnen. Der mit etwas Wasser vermischte Destillationsrückstand schied sich in zwei Schichten, eine untere, die eine Masse von grünlich-braunem Harz darstellte, und eine obere, röthlich gefärbte, die sich leicht von dem Harze trennen liess. Sie gibt mit Bleizuckerlösung einen gelben zum grössten Theil in Essigsäure löslichen

Niederschlag. Das nicht in Essigsäure Lösliche enthält etwas von den Harzen, die nicht ganz unlöslich in der in Rede stehenden Flüssigkeit sind. Die essigsaure Lösung, die von den unlöslichen Harzverbindungen mit Bleioxyd abfiltrirt wurde, so wie die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden war, den neutrales essigsaures Bleioxyd in der ursprünglichen Flüssigkeit erzeugt hatte, wurden durch Bleiessig schön chromgelb gefällt. Diese beiden Niederschläge enthalten noch eine kleine Menge von Harzbleiverbindungen und ein Minimum eines Pektinkörpers, dagegen ziemlich viel Quercitrin und etwas Quercetin. Ich habe aus der obigen Menge von Blüthen gegen ein Loth reines Quercetin dargestellt.

Das Quercitrin und Quercetin treten, wie sich hieraus ergibt, als Blüthenfarbstoffe auf. Bei der gänzlichen Unwissenheit über die Blüthenfarbstoffe, in der wir uns noch befinden — denn ausser ein paar Analysen des Carthamin ist die Zusammensetzung keines einzigen zu ermitteln, auch nur versucht worden —, hat dieses Vorkommen des Quercitrin und Quercetin, wie ich glaube, einiges Interesse.

Das Quercitrin wird in den Blättern gebildet, nachdem sie aus den Knospen hervorgebrochen sind, während das Äsculin daraus verschwindet, welches aus der Rinde in die Tegmina der Knospen und aus diesen, bei der Entfaltung in die jungen Blätter übergeht, wo es das Material zur Bildung des Quercitrin abgibt. Das Quercitrin der Blätter wird zum Theil zum Bestandtheil der Samenlappen, zum Theil aber wird es mit den abfallenden Blüthen entfernt. Es verhält sich mit dem Quercitrin ähnlich wie mit dem Pinipikrin, das Kawalier in der Rinde von *Pinus sylvestris* auffand, und das in der Rinde der Rosskastanie gleichfalls enthalten ist. Kawalier hat gezeigt, dass diese Substanz in Zucker und ein ätherisches Öl aus der Gruppe der Camphene sich spaltet, welches sich mit der grössten Leichtigkeit verharzt. Ein Theil dieses Harzes erscheint auf den Tegminibus der Knospen ausgeschwitzt. Der Rest fällt mit den Blüthen hinweg.

Zur Darstellung des Quercitrin oder Quercetin bleibt bis jetzt Quercitronrinde das beste Material. Ich will hier noch die Methode beschreiben, nach welcher ich durch Herrn Tonner im hiesigen Laboratorium das Quercitrin und Quercetin darstellen liess, da die Unkosten dieser Methode geringer sind als die des Verfahrens, welches Bolley angegeben hat.

Die Rinde wurde in einem Kessel mit so viel Wasser übergossen, dass es das Material einige Linien hoch bedeckte. Das Wasser wird zum Sieden erhitzt und die kochende Lösung durch Leinwand colirt, der Rückstand ausgepresst. Das Decoct wird zum Erkalten hingestellt. Die einmal ausgekochte Rinde wird mit der gleichen Menge Wasser noch einmal ausgekocht. Das erste Decoct setzt eine nicht unbedeutende Menge von unreinem Quercitrin ab. Das zweite Decoct dagegen setzt wenig oder nichts mehr ab. Man sammelt das Quercitrin auf einem Filter von feiner Leinwand und lässt abtropfen. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, wodurch ein rehfarber Niederschlag in voluminösen Flocken entsteht, die sich bald unter Verminderung seines Volumens zu Boden setzten. Man entfernt durch Filtriren den Niederschlag und erhitzt dies Quercitrin haltende Filtrat unter stetem Umrühren im Wasserbade, so lange sich die Menge des sich abscheidenden Quercetin noch vermehrt und filtrirt heiss durch Papier. Auf dem Filter bleibt Quercetin. Was sich später noch aus dem Filtrat absetzt ist sehr wenig und sehr unrein, so dass es am besten weggeworfen wird.

Das unreine Quercitrin, so wie das unreine Quercetin wurden nun gereinigt durch Zerreiben mit wenig Weingeist von 35 Grad B. und Erhitzen des Breies im Wasserbade. Die erhitzte Masse wird auf Leinwandfilter gebracht und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit ausgepresst. Eine kleine Menge von Quercetin oder Quercitrin und viel von Unreinigkeiten gehen in den Weingeist über. Die ausgekochte Masse wird in siedendem Weingeist gelöst, die Lösung heiss filtrirt und derselben so lange siedendes Wasser zugesetzt bis eine deutliche Trübung sich zeigt. Nach dem Abkühlen um einige Grade hat sich die Hauptmasse des Farbestoffes abgeschieden. Man sammelt auf Leinwandfiltern denselben und presst ihn aus. Durch nochmalige Wiederholung des Verfahrens ist er beinahe vollkommen rein. Den Weingeist, welcher verbraucht wurde, erhält man durch Abdestilliren der Mutterlaugen im Wasserbade grösstentheils wieder. Auf diese nicht sehr kostspielige Weise wurden aus einem Centner der Rinde Quantitäten von Quercitrin und Quercetin erhalten, die es möglich machen, diesen Stoff näher zu untersuchen.
